

Bibliographic Fields**Document Identity**

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

特許公報(B2)

(11)【特許番号】

特許第3180406号(P3180406)

(45)【発行日】

平成13年6月25日(2001. 6. 25)

(43)【公開日】

平成5年8月10日(1993. 8. 10)

Filing

(24)【登録日】

平成13年4月20日(2001. 4. 20)

(21)【出願番号】

特願平4-11160

(22)【出願日】

平成4年1月24日(1992. 1. 24)

【審査請求日】

平成11年1月7日(1999. 1. 7)

Public Availability

(45)【発行日】

平成13年6月25日(2001. 6. 25)

(43)【公開日】

平成5年8月10日(1993. 8. 10)

Technical

(54)【発明の名称】

ポリカーボネート共重合体成形品

(51)【国際特許分類第7版】

C08G 64/08

B29C 43/02

C08J 5/00 CFD

// B29K 69:00

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Japanese Patent Publication (B2)

(11) [Patent Number]

Patent No. 31 80406*(P31 80406)

(45) [Issue Date]

Heisei 13*June 25*(2001.6.25)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1993 August 10*(1993.8.10)

(24) [Registration Date]

Heisei 13*April 20*(2001.4.20)

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 4- 11160

(22) [Application Date]

1992 January 24*(1992.1.24)

*Request for Examination **

1999 January 7*(1999.1.7)

(45) [Issue Date]

Heisei 13*June 25*(2001.6.25)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1993 August 10*(1993.8.10)

(54) [Title of Invention]

**POLYCARBONATE COPOLYMER MOLDED
ARTICLE**

(51) [International Patent Classification, 7th Edition]

C08G 64/08

B29C 43/02

C08J 5/00 CFD

// B29K 69:00

C08L 69:00

【FI】

C08G 64/08

B29C 43/02

C08J 5/00 CFD

【請求項の数】

7

【全頁数】

8

(56)【参考文献】

【文献】

国際公開91/885(WO, A1)

(58)【調査した分野】

(Int. Cl. 7, DB名)C08G 64/00 - 64/42 CA(S
TN)REGISTRY(STN)

(65)【公開番号】

特開平5-202181

Parties**Assignees**

(73)【特許権者】

【識別番号】

000004466

【氏名又は名称】

三菱瓦斯化学株式会社

【住所又は居所】

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

Inventors

(72)【発明者】

【氏名】

小川 典慶

【住所又は居所】

大阪府豊中市神洲町2丁目12番地 三菱瓦斯
化学株式会社 大阪工場内

(72)【発明者】

C08L 69:00

[FI]

C08G 64/08

B29C 43/02

C08J 5/00 CFD

[Number of Claims]

7

[Number of Pages in Document]

8

(56) [Cited Reference(s)]

[Literature]

International Patent Publication 91/885(WO ,A1)

(58) [Field of Search]

(International Class 7,DB*)C08G 64/00 - 64/42
CA(STN)Registry (STN)

(65) [Publication Number of Unexamined Application (A)]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 5- 202181

(73) [Patent Rights Holder]

[Identification Number]

000004466

[Name]

MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO. INC. (DB
69-055-3706)

[Address]

Tokyo Chiyoda-ku Marunouchi 2-5-2

(72) [Inventor]

[Name]

Ogawa Noriyoshi

[Address]

Osaka Prefecture Toyonaka City ***2-Chome 1second *
Mitsubishi Gas Chemical Co. Inc. (DB 69-055-3706) Osaka
Works *

(72) [Inventor]

【氏名】

金山 聡

【住所又は居所】

大阪府豊中市神洲町2丁目12番地 三菱瓦斯
化学株式会社 大阪工場内

【審査官】

森川 聡

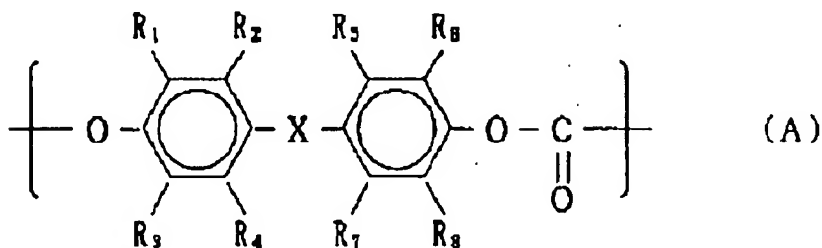
Claims

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(A)及び(B)で表される構成単位を有し、(B)で表される構成単位の割合が 0.1~20 重量%であるポリカーボネート-ポリシロキサン のランダム共重合体からの成形品であって、ガラス転移温度以下の温度で加熱され、成形品表面からの深さ 50 Å 未満の表面層における構成単位(B)の濃度が深さ 50 Å 以上のコア層における構成単位(B)の濃度の 2 倍以上に濃縮されてなるポリカーボネート共重合体成形品。

【化 1】



(式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_8$ はそれぞれ、水素、ハロゲン又は置換基を有してもよいアルキル基又はアリール基を示し、 R_9 、 R_{10} はそれぞれ水素、ハロゲン又は置換基を有してもよいアルキル基又はアリール基を示す。X は)

[Name]

Kaneyama Satoshi

[Address]

Osaka Prefecture Toyonaka City ***2-Chome 1second *
Mitsubishi Gas Chemical Co. Inc. (DB 69-055-3706) Osaka
Works *

[Examiner]

Morikawa Satoshi

(57)[Claim(s)]

[Claim 1]

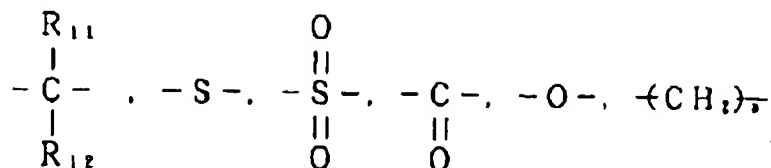
It possesses constituting unit which is displayed with below-mentioned General Formula (A) and (B), with molded article from random copolymer of polycarbonate -polysiloxane whereratio of constituting unit which is displayed with (B) is 0.1 - 20 weight %, it is heated with temperature of below the glass transition temperature, Being concentrated by 2 times or more of concentration of constituting unit (B) concentration of constituting unit (B) in surface layer under depth 50* from surface of molded article in the core layer of depth 50* or greater, polycarbonate copolymer molded article, which becomes

[Chemical Formula 1]

(In Formula, $\text{R}_{1 \sim 8}$ respectively shows alkyl group or aryl group which is possible to possess hydrogen, halogen or substituent, $\text{R}_{9 \sim 10}$ shows alkyl group or aryl group which is possible to possess respective hydrogen, halogen or substituent. As for X)

【化 2】

[Chemical Formula 2]



であり、ここに R_{11} 、 R_{12} はそれぞれ水素、ハロゲン又は置換基を有してもよいアルキル基又はアリール基を示すか、 R_{11} 、 R_{12} が一緒に結合して、炭素環又は複素環を形成する基を表し、 a は 1 以上の整数を表す。

So, R_{11} , R_{12} alkyl group or aryl group which is possible to possess respective hydrogen, halogen or substituent is shown here, or R_{11} , R_{12} connects together, the basis which forms carbon ring or heterocycle is displayed, a displays integer of 1 or more.

)

)

【請求項 2】

[Claim 2]

加熱温度が 110 deg C 以上で、加熱時間が 30 分以上である請求項 1 記載の成形品。

heating temperature being 110 deg C or greater, molded article which is stated in Claim 1 where heating time is 30 min or more

【請求項 3】

[Claim 3]

ポリカーボネート-ポリシロキサンランダム共重合体における構成単位(B)の割合が 1~20 重量%であり、深さ 50 Å 未満の表面層における構成単位(B)の濃度が 2~100 重量%である請求項 1 記載の成形品。

Ratio of constituting unit (B) in random copolymer of polycarbonate-polysiloxane with 1 - 20 weight %, the molded article which is stated in Claim 1 where concentration of constituting unit (B) in surface layer under depth 50* is 2 - 100 weight %

【請求項 4】

[Claim 4]

ポリカーボネート-ポリシロキサランダム共重合体の粘度平均分子量が 15000~100000 である請求項 1 記載の成形品。

viscosity average molecular weight of random copolymer of polycarbonate-polysiloxane 15000 - 100000 molded article which is stated in Claim 1 which is

【請求項 5】

[Claim 5]

構成単位(A)が 2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン及び 1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンからなる群から選ばれる二価フェノールから導かれたものである請求項 1 記載の成形品。

constituting unit (A) 2 and 2-bis (4-hydroxyphenyl) propane and 1 and 1-bis molded article which is stated in Claim 1 which is something which was led from the bivalent phenol which is chosen from group which consists of (4-hydroxyphenyl) cyclohexane

【請求項 6】

[Claim 6]

構成単位(B)が α, ω -ビス[3-(*o*-ヒドロキシフェニル)プロピル]ポリジメチルシロキサンである請求項 1 記載の成形品。

constituting unit (B) the;al and the;oa-bis molded article which is stated in the Claim 1 which is a [3-(*o*-hydroxyphenyl) propyl] poly dimethylsiloxane

【請求項 7】

[Claim 7]

成形品が圧縮成形されたものである請求項 1 記載の成形品。

molded article compression molding molded article which is stated in Claim 1 which is something which is done

Specification

【発明の詳細な説明】

[Description of the Invention]

[0001]

【産業上の利用分野】

本発明は滑性や耐磨耗性の改善されたポリカーボネート共重合体成形品に係り、さらに詳細には表面層におけるシロキサン構成単位の濃度がコア層における濃度よりも高い、ポリカーボネート-ポリシロキサンのランダム共重合体成形品に関する。

[0002]

【従来の技術】

一般にポリカーボネートの滑り性や耐磨耗性等の表面改質にはシリコンオイルの添加やポリシロキサンのブレンドが行われる。

しかしながら少量添加した場合には表面改質が不十分である。

大量に混ぜた場合にはポリカーボネートとの相溶性が悪いために、成形品が白濁し、機械的特性（曲げ、引っ張り等）が低下し、しかも、長期の使用に対しては磨耗や脱落により表面特性が維持できない。

[0003]

【課題を解決するための手段】

本発明はこれらの課題を解決したものである。

すなわち本発明は、下記一般式(A)及び(B)で表される構成単位を有し、(B)で表される構成単位の割合が0.1~20重量%であるポリカーボネート-ポリシロキサンのランダム共重合体からの成形品であって、ガラス転移温度以下の温度で加熱され、成形品表面から50Å未満の表面層における構成単位(B)の濃度が深さ50Å以上のコア層における構成単位(B)の濃度の2倍以上に濃縮されてなるポリカーボネート共重合体成形品。

[0004]

【化3】

[0001]

[Field of Industrial Application]

this invention relates to polycarbonate copolymer molded article where slipperiness and wear resistance are improved, furthermore in detail is high in comparison with concentration of siloxane constituting unit in surface layer in core layer, it regards random copolymer molded article of polycarbonate-polysiloxane.

[0002]

[Prior Art]

blend of addition and polysiloxane of silicon oil is done generally in lubricity and wear resistance or other surface improvement of polycarbonate.

But when trace addition it does, surface improvement is unsatisfactory.

When it mixed into large scale, because compatibility of polycarbonate is bad, molded article does clouding, mechanical property (Bending and pulling etc) can decrease, furthermore, vis-a-vis use of long period, cannot maintain surface characteristic with wear and flaking.

[0003]

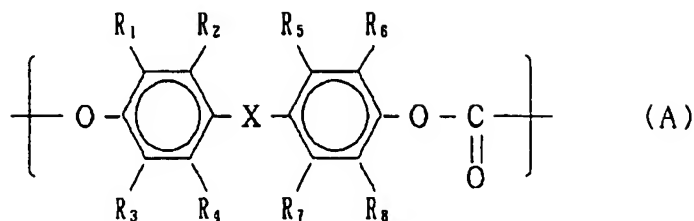
[Means to Solve the Problems]

this invention is something which solves these problem.

Namely this invention has constituting unit which is displayed with the below-mentioned General Formula (A) and (B), with molded article from random copolymer of polycarbonate-polysiloxane where ratio of constituting unit which is displayed with (B) is 0.1 - 20 weight %, is heated with temperature of below the glass transition temperature, Being concentrated by 2 times or more of concentration of constituting unit (B) concentration of constituting unit (B) in surface layer under 50 Å from surface of molded article in core layer of depth 50 Å or greater, polycarbonate copolymer molded article, which becomes

[0004]

[Chemical Formula 3]

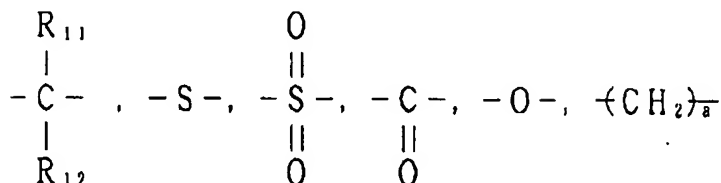


[0005]

(式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_8$ はそれぞれ、水素、ハロゲン又は置換基を有してもよいアルキル基又はアリール基を示し、 R_9 、 R_{10} はそれぞれ水素、ハロゲン又は置換基を有してもよいアルキル基又はアリール基を示す。 X は)

[0006]

[化 4]



[0007]

であり、ここに R_{11} 、 R_{12} はそれぞれ水素、ハロゲン又は置換基を有してもよいアルキル基又はアリール基を示すか、 R_{11} 、 R_{12} が一緒に結合して、炭素環又は複素環を形成する基を表し、 a は 1 以上の整数を表す。

)である。

(B)で表される構成単位の割合は 1~20 重量%が好ましく、構成単位(A)及び(B)はランダムに繰り返しているものを示す。

[0008]

以下、本発明の構成について説明する。

本発明において用いられるポリカーボネート樹脂は、下記の一般式(1)で表される二価フェノ

[0005]

(In Formula, $\text{R}_{1 \sim 8}$ respectively shows alkyl group or aryl group which is possible to possess hydrogen, halogen or substituent, R_9 , R_{10} shows alkyl group or aryl group which is possible to possess respective hydrogen, halogen or substituent. As for X)

[0006]

[Chemical Formula 4]

[0007]

So, R_{11} , R_{12} alkyl group or aryl group which is possible to possess respective hydrogen, halogen or substituent is shown here, or R_{11} , R_{12} connects together, the basis which forms carbon ring or heterocycle is displayed, a displays integer of 1 or more.

) Is.

Ratio of constituting unit which is displayed with (B) 1 - 20 weight % is desirable, constituting unit (A) and (B) repeatedly shows those which are in random.

[0008]

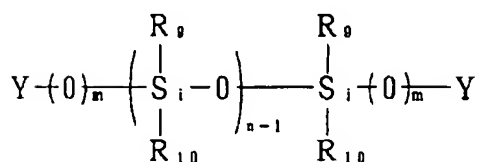
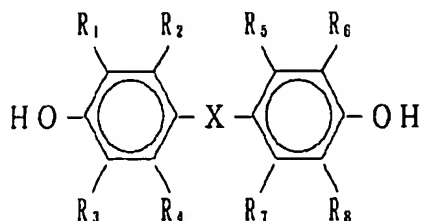
You explain below, concerning configuration of this invention.

Regarding to this invention, as for polycarbonate resin which is used, bivalent phenol which is displayed with

ールと一般式(2) で表されるポリシロキサン

【0009】

【化 5】



【0010】

(一般式 (1)中、X、 $R_1 \sim R_8$ は一般式 (A) と同様であり、 n は 1~1000 の整数を示す。一般式 (2)中、 R_9 、 R_{10} は各々、水素、ハロゲン又は置換基を有していてもよいアルキル基又はアリール基を示し、 Y はハロゲン、 $-R_{13}OH$ 、 $-R_{13}COOH$ 、 $-R_{13}NH_2$ 、 $-R_{13}NH_2$ 、 $-SH$ を示し、 R_{13} は直鎖、分岐鎖もしくは環状アルキリデン基、アリール置換アルキリデン基、アリール基を表し、 R_{14} はアルキル、アルケニル、アリール、アラルキル基を表し、 m は 0 又は 1 を表す。)を、ホスゲン、炭酸エステル、或いはクロロホルムとを共重合させて得られるものであり、一般式 (B) で表される構成単位の割合が 0.1~20 重量%であるポリカーボネート-ポリシロキサン共重合体である。

一般式 (B) で表される構成単位の割合が 20 重量%を越えると透明性が低下する。

構成単位の割合は 1.0 重量%以上が好ましく、1.0 重量%未満では表面に十分なポリシロキサン量が得られず、表面特性が不十分になる傾向がある。

共重合体の粘度平均分子量は 15,000~100,000 が好ましい。

粘度平均分子量が 15,000 よりも小さくなると成

below-mentioned General Formula (1) and polysiloxane which is displayed with General Formula (2)

【0009】

[Chemical Formula 5]

(1)

(2)

【0010】

(In General Formula (1), as for X, $R_{₁} \sim R_{₈}$ General Formula (A) with being similar, as for n it shows integer 1 - 1000. In General Formula (2), $R_{₉}$, $R_{₁₀}$ each, shows hydrogen, halogen or optionally substituted alkyl group or aryl group, the Y shows halogen, $-R_{₁₃}OH$, $-R_{₁₃}COOH$, $-R_{₁₃}NH_{₂}$, $-R_{₁₃}NH_{₂}$, $-SH$, $R_{₁₃}$ displays straight chain, branched chain or cyclic alkylidene group, aryl-substituted alkylidene group, aryl group, the $R_{₁₄}$ displays alkyl, alkenyl, aryl, aralkyl group, m displays 0 or 1.), copolymerizing phosgene, carbonate ester, or chloroformate, being something which is acquired, it is a polycarbonate-polysiloxane copolymer where ratio of constituting unit which is displayed with General Formula (B) is 0.1 - 20 weight %.

When ratio of constituting unit which is displayed with General Formula (B) exceeds 20 weight % transparency decreases.

Ratio of constituting unit 1.0 weight % or more is desirable, under 1.0 weight % sufficient polysiloxane quantity is not acquired by surface, there is a tendency where the surface characteristic becomes insufficient.

viscosity average molecular weight of copolymer 15,000 - 100,000 is desirable.

When viscosity average molecular weight it becomes small in

形品の強度が十分ではなく、100,000 を越えると生産性が低下する傾向がある。

【0011】

また、本発明のコポリカーボネート樹脂の原料に用いる一般式(1) で表される二価フェノールとしては、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン (ビスフェノール A ; BPA)、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン (ビスフェノール Z ; BPZ)、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジブromofenil)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-ブromofenil)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-クロロフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタンなどが例示される。

それらの中でも特に、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンが好ましい。

【0012】

前記一般式(2) のポリシロキサンを例示すると、例えば、

【0013】

【化 6】

comparison with 15,000, strength of molded article is not fully , when it exceeds 100,000, there is a tendency where productivity decreases.

【0011】

In addition, bis (4 -hydroxyphenyl) methane , bis (4 -hydroxyphenyl) ether , bis (4 -hydroxyphenyl) sulfone , bis (4 -hydroxyphenyl) sulfoxide , bis (4 -hydroxyphenyl) sulfide , bis (4 -hydroxyphenyl) ketone , 1,1- bis (4 -hydroxyphenyl) ethane , 2,2- bis (4 -hydroxyphenyl) propane (bisphenol A ; BPA) , 2 and 2 -bis (4 -hydroxyphenyl) butane , 1,1- bis (4 -hydroxyphenyl) cyclohexane (bisphenol Z ; BPZ) , 2and 2 -bis (4 -hydroxy -3,5-dibromophenyl) propane , 2,2- bis (4 -hydroxy -3,5-dichlorophenyl) propane , 2,2- bis (4 -hydroxy -3-bromophenyl) propane , 2,2- bis (4 -hydroxy -3-chlorophenyl) propane , 2,2- bis (4 -hydroxy -3,5-dimethylphenyl) propane , 1,1- bis (4 -hydroxyphenyl) -1-phenylethane , bis (4 -hydroxyphenyl) diphenylmethane etc is illustrated as bivalent phenol which is displayed with General Formula (1) which is used for starting material of copolycarbonate resin of the this invention .

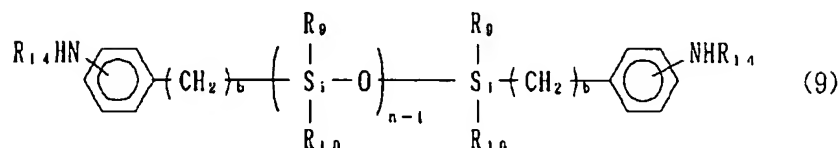
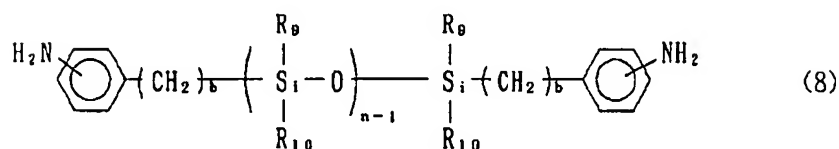
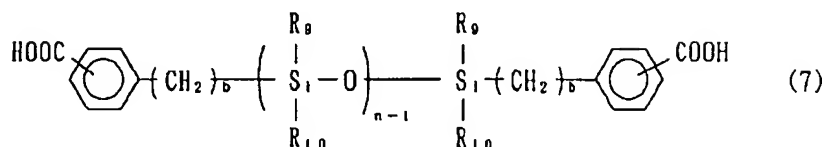
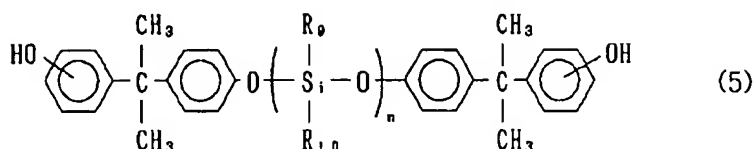
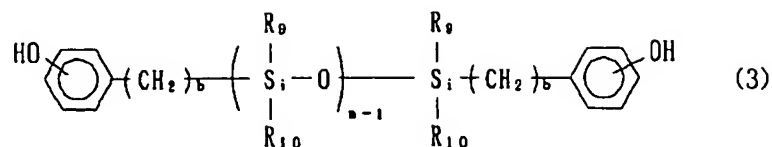
Especially, 2 and 2 -bis (4 -hydroxyphenyl) propane , 1,1- bis (4 -hydroxyphenyl) cyclohexane is desirable even among those.

【0012】

When polysiloxane of aforementioned General Formula (2) is illustrated, the for example

【0013】

【Chemical Formula 6】



【0014】

(前記一般式 (3)~(9) 中、 R_9 、 R_{10} は一般式 (1) と同様に各々、水素、ハロゲン又は置換基を有していてもよいアルキル基又はアリール基を示し、 R_{14} は一般式 (2) の Y と同様、アルキル、アルケニル、アリール、アラルキル基を表し、n は

【0014】

(Aforementioned general formula (3) - in (9), $\text{R}_{9/10}$ General Formula (1) with each, shows hydrogen, halogen or optionally substituted alkyl group or aryl group in same way, R_{14} similarity to Y of General Formula (2), displays alkyl,

1~1000 の整数を示し、b は正の整数を表す。)、等があげられる。

それらの中でも、 α 、 ω -ビス [3-(*o*-ヒドロキシフェニル) プロピル] ポリジメチルシロキサンが特に好ましい。

[0015]

前記一般式(2) で表される二価フェノールは、オレフィン性の不飽和炭素-炭素結合を有するフェノール類、好適にはビニルフェノール、アリルフェノール、イソプロペニルフェノールを所定の重合度 n を有するポリシロキサン鎖の末端に、ハイドロシラネーション反応させることにより容易に製造される。

[0016]

ポリカーボネート樹脂の製造にあたっては、末端停止剤または分子量調節剤が通常使用される。

末端停止剤としては一価のフェノール性水酸基を有する化合物が挙げられ、通常のフェノール、*p*-第三ブチルフェノール、トリプロモフェノールなどの他に、長鎖アルキルフェノール、脂肪族カルボン酸クロライド、脂肪族カルボン酸、ヒドロキシ安息香酸アルキルエステル、ヒドロキシフェニルアルキル酸エステル、アルキルエーテルフェノールなどが例示される。

その使用量は用いる全ての二価フェノール系化合物 100 モルに対して、100~0.5 モル、好ましくは 50~2 モルの範囲であり、二種以上の化合物を併用することも当然に可能である。

更に分岐化剤を上記の二価フェノール系化合物に対して、0.01~3 モル%、特に 0.1~1.0 モル%の範囲で併用して分岐化ポリカーボネートと出来、分岐化剤としては、フロログリシン、2,6-ジメチル-2,4,6-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ヘプテン-3、4,6-ジメチル-2,4,6-トリ(4-ヒドロキシフェニル)ヘプテン-2、1,3,5-トリ(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾール、1,1,1-トリ(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,6-ビス(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェノール、 α 、 α' 、 α'' -トリ(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼンなどで例示されるポリヒドロキシ化合物、及び 3,3-ビス(4-ヒドロキシアリール)オキシインドール(=イサチンビスフェノール)、5-クロロイサチン、5,7-ジクロロイサチン、5-ブロムイサチンなどが例示される。

[0017]

本発明で用いるポリカーボネート樹脂には所望に応じて、従来、ポリカーボネート樹脂に公知の

alkenyl, aryl, aralkyl group, n shows integer 1 - 1000, b displays positive integer.) Such as is listed.

The;al and the;oa-bis [3 - (*o*-hydroxyphenyl) propyl] polydimethylsiloxane especially is desirable even among those.

[0015]

bivalent phenol which is displayed with aforementioned General Formula (2) phenols, ideally it possesses unsaturated carbon-carbon bond of olefinic in end of polysiloxane chain which possesses predetermined degree of polymerization n , is produced vinyl phenol, allyl phenol, isopropenyl phenol easily hydrosilation by reacting.

[0016]

At time of production of polycarbonate resin, end capping agent or molecular weight regulator is usually used.

You can list compound which possesses phenolic hydroxy group of monovalent as the end capping agent, long chain alkylphenol, aliphatic carboxylic acid chloride, aliphatic carboxylic acid, hydroxybenzoic acid alkyl ester, hydroxyphenyl alkyl acid ester, alkyl ether phenol etc is illustrated to conventional phenol, *p*-*t*-butyl phenol, tribromo phenol or other things.

amount used in range of 100 - 0.5 mole, preferably 50~2 mole, jointly using compound of 2 kinds or more is possible properly vis-a-vis all bivalent phenol compound 100mole which is used.

Furthermore jointly using branching agent in range of 0.01 - 3 mole %, especially 0.1 - 1.0 mole % vis-a-vis above-mentioned bivalent phenol compound, polyhydroxy compound, and 3 and 3-bis which it can make branched polycarbonate, as branching agent, the fluoroglycine, 2,6-dimethyl -2,4,6-tri (4 -hydroxyphenyl) heptene -3, 4,6-dimethyl -2,4,6- tri (4 -hydroxyphenyl) heptene -2, 1,3,5-tri (2 -hydroxyphenyl) benzol, 1,1,1- tri (4 -hydroxyphenyl) ethane, 2,6-bis (2 -hydroxy -5-methylbenzyl) - 4 -methyl phenol, the;al, the;al' and;al''-tri (4 -hydroxyphenyl) - it is illustrated with 1, 3 and 5 -tri isopropyl benzene etc the(4 -hydroxy aryl) oxy indole (=isatin bisphenol), 5 -chloro isatin, 5,7-dichlor isatin, 5-bromo isatin etc are illustrated.

[0017]

In polycarbonate resin which is used with this invention until recently, various additive of public knowledge being

種々の添加剤類が配合可能であり、これらとしては補強材、充填剤、安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、離型剤、染料、顔料、その他の難燃剤や耐衝撃性改良用のエラストマーなどが挙げられる。

【0018】

本発明におけるポリカーボネート共重合体成形品は、一般の成形法により成形されたものである。

本発明は特に、圧縮成形品に効果的である。

PC-ポリシロキサン共重合物を成形する際、圧縮成形品は表面におけるポリシロキサン濃縮が少ないが、加熱処理によってポリシロキサンを濃縮させることができる。

加熱温度はガラス転移温度以下の温度であり、ガラス転移温度以上の加熱では成形品は変形する。

加熱温度は 110 deg C 以上が好ましく、110 deg C より低いと表面へのポリシロキサンの移行が遅い。

ガラス転移温度以下の温度で加熱することにより、極表面(表面層深さ 50 Å 未満) に選択的にポリシロキサンセグメントが集まり、深さ 50 Å 以上のコア層より 2 倍以上の濃縮が起こり、少量のポリシロキサンでも予想以上の表面改質が行える。

加熱時間は通常、30 分以上、好ましくは 2 時間以上であり、ほとんどの場合、2 時間で表面ポリシロキサン濃度は一定となる。

所定の加熱温度でのポリシロキサンの表面への移行は樹脂組成物の形状にもよるが、通常、30 分以上継続して行わないと十分な濃縮が行われない上、表面濃度分布にバラツキができる傾向がある。

【0019】

本発明の成形品においては成形品表面からの深さ 50 Å 未満の表面層における構成単位 (B) の濃度が深さ 50 Å 以上のコア層における構成単位 (B) の濃度の 2 倍以上であるが、構成単位 (B) の割合が 1~20 重量%の場合には表面層における構成単位 (B) の濃度は 2~100 重量%の範囲内が好ましい。

【0020】

本発明におけるポリカーボネート-ポリシロキサン共重合体において、50 Å 未満の表面層における

combination possible in polycarbonate resin according to desire, you can list reinforcement, filler, stabilizer, ultraviolet absorber, antistatic agent, lubricant, mold release, dye, pigment, other flame retardant and elastomer etc for impact resistance improvement as these.

【0018】

polycarbonate copolymer molded article in this invention is something which formed by general molding method.

this invention especially is effective in compression molded article.

polysiloxane concentration when forming, compression molded article in PC-polysiloxane copolymer surface is little. polysiloxane can be concentrated with heat treatment.

heating temperature with temperature of below the glass transition temperature, with heating glass transition temperature or greater deforms molded article.

When heating temperature 110 deg C or greater is desirable, is lower than 110 deg C movement of polysiloxane to surface is slow.

selectively polysiloxane segment gets together in polar surface (Under surface layer depth 50 Å) by heating with temperature of below the glass transition temperature, concentration of 2 times or more than core layer of depth 50 Å or greater happens, can do surface improvement above expecting even with polysiloxane of the trace.

As for heating time usually, when with 30 min or more, preferably 2 hours or more, it is a majority, as for surface polysiloxane concentration it becomes fixed with 2 hours.

Movement to surface of polysiloxane with predetermined heating temperature depends on also the shape of resin composition, but usually, 30 min or more continuing, unless it does, in addition to fact that sufficient concentration is not done, there is a tendency which can designate [paratsuki] as surface concentration distribution.

【0019】

They are 2 times or more of concentration of constituting unit (B) concentration of constituting unit (B) in surface layer under depth 50 Å from surface of molded article regarding molded article of this invention in core layer of depth 50 Å or greater, but when ratio of constituting unit (B) is 1 - 20 weight %, concentration of constituting unit (B) in surface layer inside range of 2 - 100 weight % is desirable.

【0020】

constituent analysis under surface layer depth 50 Å of
I b I il I i hi i i did

ン共重合体の表面層深さ 50 Å 未満の組成分析は、V.G.Scientific 社製 ESCALAB MK2 を用いて C-1S、O-1S、Si-2P について定量を行った。

条件は、C(炭素) については C-C、C=C、C-H、C-Si 由来のピーク、286.1 ~286.2eV の C-O 由来のピーク、290.5 ~290.7eV のカーボネート結合 (OCOO) 由来のピーク、291.7 ~292.3eV の不飽和結合における π - π^* 遷移に起因するシェイクアップサテライトピークの検出を行った。

O(酸素) については、532.2 ~532.3eV の C=O、Si-O 由来のピーク、533.9 ~534.0eV の C-O 由来のピークの検出を行った。

Si (珪素) については、102eV の -O-Si(CH₃)₂-O- (シロキサン) 由来のピークの検出を行った。

ESCA の測定深さは、原子、電子エネルギーによって異なるが 100~600eV で C、O、Si については平均自由行程が 20 Å 以下であり、50 Å 以上の深さにある原子の検出は殆どされない。

したがって、ESCA では表面層深さ 50 Å 未満のシロキサン濃度を測定することになる。

表面層深さ 50 Å 以上のコア層の分析では、表面をアルゴンエッチングを行って 50 Å 表面を削った部分の測定を行うことにより比較を行った。

[0021]

【実施例】

実施例 1

8.8 % (W/V) の水酸化ナトリウム水溶液 580 リットルに、ビスフェノール A (BPA) 91.2kg と前記一般式 (3) の二価フェノール (R₉、R₁₀ がそれぞれメチル基、n=41、b=3 でオルト結合) 5.95kg (構造式 (B) が 5 重量%になるように設定)、及びハイドロサルファイト 100g を加え溶解した。

これにメチレンクロライド 360 リットルを加え、15 deg C に保ちながら攪拌しつつ、p-t-ブチルフェノール (PTBP) 1.44kg を加え、ついでホスゲン 53.0kg を 60 分かけて吹き込んだ。

吹き込み終了後、激しく攪拌して、反応液を乳化させ、乳化後、100mL のトリエチルアミンを加え、約 1 時間攪拌し重合させた。

重合液を水層と有機層に分離し、有機層をリン酸で中和し、洗液の pH を中性になるまで水洗を繰り返した後、イソプロパノール 470 リットルを加え、重合物を沈殿させた。

polycarbonate-polysiloxane copolymer in this invention did quantification concerning C-1S, O-1S, Si-2P making use of V.G.Scientific supplied ESCALAB MK2.

As for condition, the π in unsaturated bond of peak, 291.7 ~292.3eV of carbonate bond (OCOO) derivation of peak, 290.5 ~290.7eV of C-O derivation of peak, 286.1 ~286.2eV of C-C, C=C, C-H, C-Si derivation concerning C (carbon) - it detected [sheikuappusateraitopiiku] which originates in the π - π^* transition.

Concerning O (oxygen), it detected peak of C-O derivation of peak, 533.9 ~534.0eV of C=O, Si-O derivation of 532.2 - 532.3 eV.

Concerning Si (Silicon), it detected -O-Si peak of (CH₃)₂-O- (siloxane) derivation of 102 eV.

Measurement depth of ESCA differs in atom, electron energy, but mean free path being 20 Å or less with 100 - 600 eV concerning C, O, Si, detection of atom which is depth of 50 Å or greater does not make almost.

Therefore, with ESCA it means to measure siloxane concentration under the surface layer depth 50 Å.

With analysis of core layer of surface layer depth 50 Å or greater, surface doing argon etching, it compared by measuring portion which shaves 50 Å surface.

[0021]

[Working Example(s)]

Working Example 1

It melted in sodium hydroxide water solution 580 liter of 8.8% (W/V), bisphenol A (BPA) bivalent phenol of 91.2 kg and aforementioned general formula (3) (R₉, R₁₀ being methyl group, n=41, b=3 respectively, ortho bond) including 5.95 kg (In order for structural formula (B) to become 5 weight %, it sets), and hydrosulfite 100g.

While while maintaining at 15 deg C, including methylene chloride 360 liter, agitating to this, 60 min applying phosgene 53.0kg next p-t-butyl phenol (PTBP) including 1.44 kg, it blew.

After recording ending, agitating extremely, emulsifying reaction mixture, after emulsifying, approximately 1 hour it agitated including the triethylamine of 100 ml, polymerized.

Until it separates polymer solution into water layer and organic layer, neutralizes organic layer with phosphoric acid, pH of washing liquid becomes neutral after repeating water wash, polymer was precipitated including the isopropanol 470 liter

沈殿物を濾過後、乾燥して白色粉末状ポリカーボネート-ポリシロキサン共重合 (PC-Si)樹脂を得た。

得られた PC-Si 樹脂を (株) 神藤金属工業製 S-37 圧縮成形機で 250 deg C、100Kgf/cm² の圧縮力で縦 160mm、横 160mm、厚さ 3.2mm の圧縮成形品を作成した。

この圧縮成形品 (ガラス転移温度は 140 deg C) を 130 deg C で 2 時間加熱した後、この PC-Si 樹脂成形品について次の各種試験を行い、その結果を表 1 に示した。

【0022】

成形品の表面からの深さ 50 Å 未満の表面層のシロキサンの濃度 (重量%)、及び深さ 50 Å 以上のコア層のシロキサンの濃度 (重量%) は前述の ESCA を用いて定量した (C-1S、O-1S、Si-2P)。

またランダム性は TEM 観察により繊維状の不均一ムラの有無を調べ、有を×、無を○として表 1 に示した。

成形品の磨耗性はテーバー磨耗試験 (荷重 1Kg、CS-17 輪、トルエン雰囲気、24hr) で磨耗量 mg を測定した。

【0023】

なお加熱温度、時間を変えて圧縮成形品を加熱し、加熱処理後の圧縮成形品の表面シロキサン濃度 (wt%) を測定したところ、以下のとおりであった。

470liter .

After filtering, drying precipitate, it acquired white powder polycarbonate -polysiloxane copolymerization (PC -Si) resin .

PC -Siresin which it acquires with Ltd. Kandou metal industry make S-37compression molding machine the compression molded article of vertical 160 mm , side 160 mm , thickness 3.2mm was drawn up with the compressive force of 250 deg C, 100kgf/cm^².

Next various tests were done this compression molded article (As for glass transition temperature 140 deg C) 2 hours after heatingwith 130 deg C, concerning this PC -Siresin molding , result was shown in the Table 1 .

【0022】

concentration of siloxane of surface layer under depth 50* from surface of molded article (weight %), and concentration (weight %) of siloxane of core layer of depth 50* or greater quantification did making use of aforementioned ESCA, (C-1S , O-1S, Si- 2P).

In addition randomness inspected presence or absence of fibrous nonuniform unevenness with TEM observation ,showed possession in Table 1 with X , nothing as 0.

wear property of molded article measured amount of wear mg with Taber wear test (load 1Kg , CS-17 wheel, toluene atmosphere , 24hr).

【0023】

Furthermore changing heating temperature , time, when it heated compression molded article , measured surface siloxane concentration (wt%) of compression molded article after heat treatment , as follows was.

				加熱時間		
				Heating time		
				30 分	60 分	120 分
				300 min	600 min	120 min
加熱温度 130°C				13 wt%	14.7wt%	15 wt%
heating temperature 130*				13 wt%	14.7 wt%	15 wt%
加熱温	温度	度	110°C	9.5wt%	12.3wt%	14.5wt%

Heating warm	temperature	Degree	110 *	9.5 wwt%	12.3 wt%	14.5 wt%
【0024】 実施例 2 BPA の代わりにビスフェノール Z (BPZ)を 107.2kg 用いた以外は、実施例 1 と同様にした。 結果を表 1 に併記する。			【0024】 Working Example 2 In place of BPA 107.2 kg other than using bisphenol Z (BPZ), it made similar to Working Example 1. Result is inscribed to Table 1 .			
【0025】 実施例 3 前記一般式(3) の二価フェノール (R_9 、 R_{10} がそれぞれメチル基、 $n=41$ 、 $b=3$ でオルト結合) からの構造式 (B) の濃度が 1 重量%になるようにした以外は、実施例 1 と同様にした。 結果を表 1 に併記する。			【0025】 Working Example 3 Other than concentration of structural formula (B) from bivalent phenol ($R_{₉}$, $R_{₁₀}$ being methyl group, $n=41$, $b=3$ respectively, ortho bond) of theaforementioned general formula (3) that tries becomes 1 weight %, it made similar to Working Example 1. Result is inscribed to Table 1 .			
【0026】 実施例 4 前記一般式(3) の二価フェノール (R_9 、 R_{10} がそれぞれメチル基、 $n=41$ 、 $b=3$ でオルト結合) からの構造式 (B) の濃度が 20 重量%になるようにした以外は、実施例 1 と同様にした。 結果を表 1 に併記する。			【0026】 Working Example 4 Other than concentration of structural formula (B) from bivalent phenol ($R_{₉}$, $R_{₁₀}$ being methyl group, $n=41$, $b=3$ respectively, ortho bond) of theaforementioned general formula (3) that tries becomes 20 weight %, it made similar to Working Example 1. Result is inscribed to Table 1 .			
【0027】 実施例 5 前記一般式(3) の二価フェノールとして R_9 、 R_{10} がそれぞれメチル基、 $n=41$ 、 $b=2$ でパラ結合のものをういた以外は、実施例 1 と同様にした。 結果を表 1 に併記する。			【0027】 Working Example 5 $R_{₉}$, $R_{₁₀}$ being methyl group, $n=41$, $b=2$ respectively as bivalent phenol of theaforementioned general formula (3), other than using those of para connection, it made similar to Working Example 1. Result is inscribed to Table 1 .			
【0028】 実施例 6 前記一般式(3) の二価フェノールとして R_9 、 R_{10} がそれぞれメチル基、 $n=101$ 、 $b=3$ でオルト結合のものをういた以外は、実施例 1 と同様にした。 結果を表 1 に併記する。			【0028】 Working Example 6 $R_{₉}$, $R_{₁₀}$ being methyl group, $n=101$, $b=3$ respectively as bivalent phenol of theaforementioned general formula (3), other than using those of ortho bond, it made similar to Working Example 1. Result is inscribed to Table 1 .			
【0029】 実施例 7 前記一般式(3) の二価フェノールとして R_9 がメチル基、 R_{10} がフェニル基で、 $n=41$ 、 $b=3$ でオルト結合のものをういた以外は、実施例 1 と同様			【0029】 Working Example 7 $R_{₉}$ methyl group, $R_{₁₀}$ being phenyl group as bivalent phenol of aforementioned general formula (3), other than using those of ortho bond with $n=41$,			

にした。

結果を表 1 に併記する。

【0030】

実施例 8

二価フェノールとして、前記一般式(4) の二価フェノールであって、 R_9 、 R_{10} がそれぞれメチル基、 $n=41$ のものを用いた以外は、実施例 1 と同様にした。

結果を表 1 に併記する。

【0031】

比較例 1

一般式(2) のシロキサンを含む二価フェノールを全く用いなかった以外は実施例 1 と同様にした。

結果を表 1 に併記する。

【0032】

比較例 2

一般式(2) のシロキサンを含む二価フェノールを全く用いなかった以外は実施例 2 と同様にした。

結果を表 1 に併記する。

【0033】

比較例 3

R_9 、 R_{10} がそれぞれメチル基、 $n=41$ 、 $b=3$ でオルト結合の一般式(3) の二価フェノールを共重合体中の構成単位 (B) が 0.09 重量%になるように用いた以外は実施例 1 と同様にした。

結果を表 1 に併記する。

【0034】

比較例 4

R_9 、 R_{10} がそれぞれメチル基、 $n=41$ 、 $b=3$ でオルト結合の一般式(3) の二価フェノールを共重合体中の構成単位 (B) が 25 重量%になるように用いた以外は実施例 1 と同様にした。

結果を表 1 に併記する。

【0035】

比較例 5

比較例 1 のポリカーボネートに、 R_9 、 R_{10} がそれぞれメチル基、 $n=41$ 、 $b=3$ でオルト結合の一般

$b=3$, it made similar to Working Example 1.

Result is inscribed to Table 1 .

[0030]

Working Example 8

As bivalent phenol , with bivalent phenol of aforementioned general formula (4), other than $R_{₉}$, $R_{₁₀}$ uses those of respective methyl group , $n=41$, it made similar to Working Example 1.

Result is inscribed to Table 1 .

[0031]

Comparative Example 1

It made besides bivalent phenol which includes siloxane of General Formula (2) is not used completely similar to Working Example 1.

Result is inscribed to Table 1 .

[0032]

Comparative Example 2

It made besides bivalent phenol which includes siloxane of General Formula (2) is not used completely similar to Working Example 2 .

Result is inscribed to Table 1 .

[0033]

Comparative Example 3

$R_{₉}$, $R_{₁₀}$ being methyl group , $n=41$, $b=3$ respectively, other than in order for the constituting unit (B) in copolymer to become 0.09 weight % , using bivalent phenol of the general formula (3) of ortho bond , it made similar to Working Example 1.

Result is inscribed to Table 1 .

[0034]

Comparative Example 4

$R_{₉}$, $R_{₁₀}$ being methyl group , $n=41$, $b=3$ respectively, other than in order for the constituting unit (B) in copolymer to become 25 weight % , using bivalent phenol of general formula (3) of ortho bond , it made similar to Working Example 1.

Result is inscribed to Table 1 .

[0035]

Comparative Example 5

In polycarbonate of Comparative Example 1 , $R_{₉}$, $R_{₁₀}$ being methyl group ,

式(3) の二価フェノールを、構造式 (B) の割合が 5 重量%になるようにブレンドを行った。

結果を表 1 に併記する。

【0036】

表 1

モノマー 粘度 フィルム特性 式 (A) ノ 式 (B)
ノ 平均 シロキサン 濃度 ラン 耐摩耗性 フェ
ノール ^{*1} シロキサン ^{*2} 分子量 深さ 50 Å 未
ダム 鉛筆 磨耗量 の の 満の表面層 性 硬
度 mg 重量% 重量% シロキサン 濃度

(重量%) 実 1 BPA 95.0 1 5.0 3.0×10⁴ 15 ○
2H 12

実 2 BPZ 95.0 1 5.0 3.3×10⁴ 16 ○ 2H 13

実 3 BPA 99.0 1 1.0 3.0×10⁴ 6 ○ H 18

実 4 BPA 80.0 1 20.0 3.2×10⁴ 44 ○ 3H 10

実 5 BPA 95.0 2 5.0 3.0×10⁴ 13 ○ 2H 13

実 6 BPA 95.0 3 5.0 3.0×10⁴ 14 ○ 2H 14

実 7 BPA 95.0 4 5.0 3.3×10⁴ 14 ○ 2H 16

実 8 BPA 95.0 5 5.0 3.0×10⁴ 17 ○ 2H 14

n=41, b=3 respectively, in order bivalent phenol of general formula (3) of ortho bond, for ratio of structural formula (B) to become 5 weight %, blend was done.

Result is inscribed to Table 1.

[0036]

Table 1

monomer viscosity film property Formula (A) [no] Formula
(B) [no] surface layer characteristic hardness mg weight %
weight % siloxane concentration even siloxane concentration
run wear resistance phenol ^{*1} siloxane
^{*2} molecular weight depth 50* not yet dam
pencil amount of wear full

(weight %) Working Example 1 BPA 95.0 1 5.0 3.0X
10^⁴ 15 * 2H 12

Actual 2 BPZ 95.0 1 5.0 3.3X 10^⁴ 16 * 2H 13

Working Example 3 BPA 99.0 1 1.0 3.0X 10^⁴ 6
* H 18

Working Example 4 BPA 80.0 1 20.0 3.2X 10^⁴
44 * 3H 10

Working Example 5 BPA 95.0 2 5.0 3.0X 10^⁴
13 * 2H 13

Working Example 6 BPA 95.0 3 5.0 3.0X 10^⁴
14 * 2H 14

Working Example 7 BPA 95.0 4 5.0 3.3X 10^⁴
14 * 2H 16

Actual 8 BPA 95.0 5 5.0 3.0X 10^⁴ 17 * 2H 14

比1	BPA	100.0	—	0.0	3.0×10 ⁴	—	○	HB	32
Comparative Example 1	BPA	100.0	-	0.0	3.0 X 10 ⁴	-	0	HB	32
比2	BPZ	100.0	—	0.0	3.2×10 ⁴	—	○	H	23
Comparative Example 2	BPZ	100.0	-	0.0	3.2 X 10 ⁴	-	0	H	23
比3	BPA	99.91	—	0.09	3.0×10 ⁴	0.	○	H	26
Ratio 3	BPA	99.91	<GAI ID=0001>	0.09	3.0 X 10 ⁴	0.	0	H	26
比4	BPA	75.0	—	25.0	3.4×10 ⁴	59	×	3H	10
Ratio 4	BPA	75.0	<GAI ID=0001>	25.0	3.4 X 10 ⁴	59	X	3 H	10
比5	BPA	95.0	*3	5.0	3.0×10 ⁴	19	×	H	25

Comparative Example 5	BPA	95.0	<GAI ID=0001>*3	5.0	3.0 X 104	19	X	H	25
-----------------------	-----	------	-----------------	-----	-----------	----	---	---	----

*1 BPA:ビスフェノール A、BPZ:ビスフェノール Z

^{*1}BPA :bisphenol A , BPZ:bisphenol Z

*2 1: R₉, R₁₀ が各々 メチル基;n=41,b=3 で オルト結合の一般式(3) の ポリシロキサン

^{*2}1: R₉, </sub>R₁₀ </sub> with each methyl group ;n=41,b=3 polysiloxane of general formula (3) of ortho bond

2: R₉, R₁₀ が各々 メチル基;n=41,b=2 でパラ結合の一般式(3) の ポリシロキサン

2:R₉, </sub>R₁₀ </sub> with each methyl group ;n=41,b=2 polysiloxane of general formula (3) of para connection

3: R₉, R₁₀ が各々 メチル基;n=101,b=3 で オルト結合の一般式(3) の ポリシロキサン

3:R₉, </sub>R₁₀ </sub> with each methyl group ;n=101,b=3 polysiloxane of general formula (3) of ortho bond

: R₉ が メチル基, R₁₀ がフェニル基;

<GAI ID=0004>: R₉ methyl group , R₁₀ phenyl group ;

n=41,b=3 で オルト結合の一般式(3)

With n=41,b=3 general formula of ortho bond (3)

の

ホ

リシロキサ

—

[ho]

[rishirokisa]

キサン

[kisan]

*3 モノマー1 をブレンドしたもの。

^{*3}monomer 1 those which blended.

【0037】

[0037]

【発明の効果】

[Effects of the Invention]

本発明によれば、ポリカーボネート-ポリシロキサン共重合体成形品をガラス転移温度以下の温度で加熱することにより、成形品の極表面(表面層深さ 50 Å 未満)に選択的にポリシロキサンセグメントが集まり、それが深さ 50 Å 以上のコア層の 2 倍以上になるため、少量のポリシロキサンでも予想以上にポリカーボネート成形品の表面改質(滑性、耐磨耗性等の改善)を行うことができる。

selectively polysiloxane segment gets together in polar surface (Under surface layer depth 50*) of molded article according to the this invention , by heating polycarbonate -polysiloxane copolymer molded article with temperature of below the glass transition temperature , because that becomes 2 times or more of core layer of depth 50* or greater , even with polysiloxane of the trace surface improvement (slipperiness , wear resistance or other improvement) of polycarbonate molded article is done above expecting, is possible.

また本発明のポリカーボネート-ポリシロキサン共重合体成形品は、ポリシロキサンが同濃度であるポリカーボネート樹脂とポリシロキサンとの混合物からの成形品と比較し、白濁がなく透明性が良く、ポリカーボネートの機械的特性(曲げ、引っ張り等)が維持されるという利点を有する。

In addition as for polycarbonate -polysiloxane copolymer molded article of this invention , by comparison with the molded article from blend of polycarbonate resin and polysiloxane where polysiloxane is the same concentration , there is not a clouding and transparency is good, it possesses advantage mechanical property (Bending and pulling etc) of polycarbonate being maintained.